

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228172

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C03C 4/00  
 C03C 3/06  
 G02F 1/1333  
 H01L 21/205  
 H01L 21/22  
 H01L 21/22  
 H01L 21/68

(21)Application number : 10-035254

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 17.02.1998

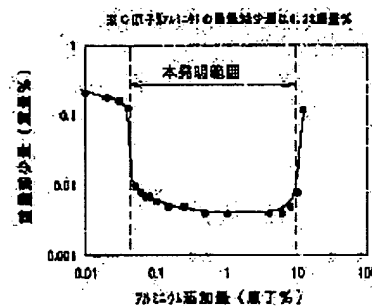
(72)Inventor : NAGAHAMA MUTSUHISA  
 KANAMARU MORIYOSHI  
 HISAMOTO ATSUSHI

## (54) PLASMA CORROSION RESISTANT GLASS AND DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass superior in high-frequency transmittance, airtightness, as a container using to a plasma generation part, and also superior in corrosion resistance for plasma gas, and a semiconductor production device or a liquid crystal production device using it.

SOLUTION: In the glass whose glass forming substance consists essentially of SiO<sub>2</sub>, Al is incorporated 0.05-10 atomic % or 0.01-10 atomic % Al and less than 10 atomic % N (not include 0) are incorporated. An aluminum oxide concentrated layer is preferred to be formed on a glass surface, and the contents of alkali metal and/or transition metal are preferred to be less than 90 ppm in the total quantity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the semiconductor fabrication machines and equipment using the plasma corrosion resistance glass used for the portion which generates plasma in semiconductor fabrication machines and equipment or a liquid crystal manufacturing installation, and this plasma corrosion resistance glass, or a liquid crystal manufacturing installation.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the plasma reactor which used plasma for the CVD processing in a semiconductor, liquid crystal, and thin film fabrication, and etching or a resist process is used abundantly. Here, generally generating of plasma is performed by applying and plasma-izing a RF and microwave from the outside in plasma generating gas. Therefore, the plasma generating portion of a plasma reaction container and a material excellent in the permeability and the vacuum airtightness of a RF are specifically used for the induction and the output section of a RF.

[0003] The quartz glass which is a precise object, alumina ceramics, a single crystal alumina (sapphire), and aluminum nitride (AlN) can be considered with a low dielectric constant and low dielectric loss as a material excellent in RF permeability and vacuum airtightness.

[0004] However, neither in alumina ceramics nor a single crystal alumina (sapphire), the shock resistance at the time of high temperature is inferior, and it can be said that the mechanical strength demanded at the time of plasma generating is enough. Moreover, compared with quartz glass, it is inferior also at the point of a RF property. Moreover, since aluminum nitride (AlN) is inferior to surface smooth nature, it has the problem of the surface area \*\* (ed) by plasma becoming large and being easy to corrode. That is, even if it is the case where it is used for a plasma generating portion, the chemical reaction by the generated ion plasma, the shock of a high-speed particle or an electron, or the active species in a gaseous phase may be received. For this reason, as a container of a plasma generating portion, the resistance (henceforth "plasma corrosion resistance") over the corrosion by the plasma gas other than the above-mentioned RF penetrable and vacuum airtightness is required.

[0005] Among the above-mentioned material, although quartz glass is excellent a RF property and in respect of thermal resistance, its plasma corrosion resistance is not enough. SiO<sub>2</sub> which is the constituent of quartz glass in fluorine plasma especially The following reaction is carried out and it is SiF<sub>4</sub>. SiF<sub>4</sub> generated and generated Since it is the melting point of -90.2 degrees C, and the boiling point of -86 degrees C, it is the usual CVD. At processing or an etching process, a gaseous phase is stable. For this reason, SiF<sub>4</sub> generated by the reaction SiO<sub>2</sub> which evaporates immediately and newly appears in a front face The following reaction will advance rapidly and the corrosion by fluorine system plasma will advance. SiO<sub>2</sub>+4 F->SiF<sub>4</sub> \*\*+O<sub>2</sub> \*\* -- the life of quartz glass not only becoming short, as for advance of such a reaction but SiF<sub>4</sub> By continuing generating, there is also a problem of transparent quartz glass becoming white gradually and bringing about the fall of a translucency at the beginning.

[0006] Employing the property of quartz glass efficiently, forming a silicon-nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) layer in the front face of acid nitriding treatment or quartz glass is proposed in the front face of quartz glass so that it may have quartz glass and the thermal resistance more than of the same grade and may moreover excel in plasma corrosion resistance.

[0007] For example, in JP,60-246281,A and JP,4-59633,A, the method of processing quartz material in ammonia atmosphere uses heat treatment according to ammonia gas, and a carbon generation source and hydrocarbon gas at JP,7-53242,A and JP,8-222575,A again, and the method of forming a silicon-nitride coating layer in acid nitriding treatment or a quartz-glass front face is proposed in the quartz-glass front face. Moreover, CVD which circulates a silicon tetrachloride (SiCl<sub>4</sub>) and ammonia gas (NH<sub>3</sub>) under a vacuum at the elevated temperature of 1200 degrees C or more in JP,62-96349,A The quartz-glass coil for semiconductor heat treatment in which the silicon-nitride layer of the substantia compacta was formed on the surface of quartz glass is proposed using the method.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although a silicon-nitride layer excels quartz glass in corrosion resistance, too, in fluorine plasma, a front face \*\*\*\*\*s and there is no plasma corrosion resistance in the level which can still be satisfied as a plasma reaction container material.

[0009] this invention is made in view of such a situation, and the place made into the purpose is to offer the plasma corrosion resistance glass which was excellent in the corrosion resistance especially over the plasma gas of a fluorine system as a

plasma reaction container material used for a semiconductor manufacture process etc.

[0010]

[Means for Solving the Problem] namely, the plasma corrosion resistance glass concerning the 1st invention -- the subject of a glass morphogenetic substance --  $\text{SiO}_2$  it is -- in glass, it is characterized by doing 0.05-1 0 atom % content of aluminum

[0011] the plasma corrosion resistance glass concerning the 2nd invention -- the subject of a glass morphogenetic substance --  $\text{SiO}_2$  it is -- in glass, aluminum is characterized by below 10 atom % (0 not being included) containing [ 0.01 - 1 0 atom % and nitrogen ]

[0012] As for plasma corrosion resistance glass, it is desirable that the concentration layer of an aluminum oxide is formed, and the content of alkali metal and/or transition metals is 90 ppm in a total amount further. It is desirable that it is the following.

[0013] Moreover, the semiconductor fabrication machines and equipment or the liquid crystal manufacturing installation of this invention is characterized by using the plasma corrosion resistance glass of the above-mentioned this invention.

[0014]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained. first, the plasma corrosion resistance glass concerning the 1st invention -- the subject of a glass morphogenetic substance --  $\text{SiO}_2$  it is -- in glass, it is characterized by doing 0.05-1 0 atom % content of aluminum

[0015] By making quartz glass into a subject, it is because the RF permeability and the vacuum airtightness which are required of a plasma generating portion and a plasma enclosure portion can be satisfied.

→ [0016]  $\text{SiO}_2$  If the aluminum atom which is in a dissolution state in inside is **\*(ed)** by plasma gas, especially oxygen plasma, it will cause concentration in the surface section and will form an aluminum-oxide concentration layer in the glass surface section. Here, for an aluminum oxide (aluminum  $2\text{O}_3$ ), a reaction rate is  $\text{SiO}_2$ , although a reaction may advance thermodynamically, since it has the free-energy value of big minus in a reaction with an atom-like fluorine. Since it is late compared with a reaction rate with F, a reaction cannot advance easily. Therefore,  $\text{SiO}_2$  which is a glass constituent by forming an aluminum-oxide (aluminum  $2\text{O}_3$ ) layer in a glass front face It prevents that a reaction with fluorine system plasma advances. Since 1200 degrees C or more of boiling points are a certain sublimability matter and aluminum fluoride can continue existing in a quartz-glass front face even if it is the case where an aluminum oxide and a fluorine react and aluminum fluoride ( $\text{AlF}_3$ ) is generated even if, advance of new corrosion can be prevented.

[0017] In addition, the aluminum-oxide concentration layer formed in the plasma corrosion resistance glass front face concerning this invention is  $\text{SiO}_2$ . aluminum  $2\text{O}_3$  formed in a quartz-glass front face of CVD etc. since it is formed of surface section concentration of aluminum which is dissolving to inside Compared with the case where it has a coating film, since integrity with a glass base is far strong, it will excel also in plasma corrosion resistance.

[0018] The aluminum of the aluminum content of the high corrosion resistance glass concerning the 1st invention is 0.05 - 1 0 atom %. It is because it becomes inadequate [ under 0.05 atom % ] forming [ of an aluminum-oxide concentration layer which is wearing a quartz-glass side completely ]. On the other hand, it is  $\text{SiO}_2$ . When an aluminum simple substance is made to dissolve in the quartz glass made into a subject, in order for some Si atoms to form the three-dimensional structure of the tetrahedron of [ $\text{SiO}_4$ ] in the state where it was replaced by aluminum, the oxygen atom which does not form a crosslinking bond arises (this acid atom is called "non-bridging oxygen atom"). In drawing 1, (a) is what showed the quartz-glass state, Si takes the lead, an oxygen atom is arranged at the tetrahedral peak, and the three dimensional array of the tetrahedron of [ $\text{SiO}_4$ ] holding adjoining tetrahedral Si atom and an adjoining tetrahedral Si-O-Si crosslinking bond is formed disorderly. On the other hand, as a result of incorporating aluminum into the glass skeleton network structure, positive charge is insufficient for drawing 1 (b), and the non-bridging oxygen atom in the state where the 3-dimensional network structure was cut exists.

[0019] Thus, if the content of aluminum increases too much, the reactivity of glass will become high (the general corrosion resistance which includes plasma corrosion resistance if it puts in another way is ) with the increase in a non-bridging oxygen atom. Moreover, it is because the thickness of an aluminum  $2\text{O}_3$  concentration layer becomes large and the fall of RF permeability will be brought about with increase of an aluminum content. Therefore, it is necessary to make an aluminum content below into 10 atom %. Next, the corrosion-resistant glass concerning the 2nd invention is explained.

[0020] the corrosion-resistant glass concerning the 2nd invention -- the subject of a glass morphogenetic substance --  $\text{SiO}_2$  it is -- in glass, aluminum is characterized by below 10 atom % (0 not being included) containing [ 0.01 - 1 0 atom % and nitrogen ]

[0021] Although the aluminum-oxide concentration layer excellent in corrosion resistance can be formed in a glass front face by content of aluminum as the 1st invention described, a non-bridging oxygen atom is also made increased. In the 2nd invention, the corrosion resistance fall by cutting operation of aluminum is prevented by making nitrogen contain. That is, since a part of oxygen is replaced by nitrogen with three joint hands, and  $\text{Si}=\text{N}$  combination is formed, and the gestalt of Si-aluminum-O-N (sialon) is made and the binding energy of the whole system is made to increase as shown in drawing 2, the corrosion resistance over plasma is strengthened. A corrosion resistance fall is prevented by compensating shortage of the positive charge generated by adding aluminum atom, and reducing a non-bridging oxygen atom.

[0022] It is content rate [ of the aluminum concerning the 2nd invention ] 0.01 - 1 0 atom %. It is because corrosion resistance can be demonstrated by addition of nitrogen even if it does not contain the aluminum of an amount for the glass front face enough in a wrap's in an aluminum-oxide concentration layer, since corrosion resistance improvement in the whole glass by formation of Si-aluminum-O-N (sialon) structure can be aimed at. it is because the effect of aluminum addition is saturated, the crystal of  $\text{AlN}$  etc. deposits and quartz glass becomes the cause of making the RF permeability which it originally has

falling, on the other hand by increase of about [ that the effect on an anti-corrosion disposition is not acquired ] and the amount of aluminum, even if it makes the amount exceeding 10 atom % contain

[0023] What is necessary is for the content of nitrogen to be below 10 atom % (for 0 not to be included), and just to choose it suitably according to the content of aluminum. It is because the crystal of SiN, AlN, etc. deposits if the content of nitrogen increases too much, although the non-bridging oxygen atom by addition of aluminum can be decreased by content of nitrogen.

[0024] Furthermore, it sets to the 1st above-mentioned invention and the 2nd invention, and the content of alkali metal and/or transition metals is 90 ppm in a total amount. It is desirable that it is the following. Since it becomes the cause of degrading a RF property, by lessening these contents, alkali metal and/or transition metals enclose plasma generating gas with the interior, and are suitably used as a plasma generating container which is made to penetrate a RF from the exterior and is made to generate plasma.

[0025] Therefore, since the plasma generating portion consists of material which was excellent in the plasma corrosion resistance of the above-mentioned this invention, and was moreover excellent in RF permeability and vacuum airtightness, the semiconductor fabrication machines and equipment or the liquid crystal manufacturing installation of this invention is accurate, and can use plasma etching and a resist process for a long period of time.

[0026]

[Example] [Effect of aluminum content] SiO<sub>2</sub> Powder and aluminum 2O<sub>3</sub> Powder was prepared, it heat-treated at 1700-1900 degrees C under an inert atmosphere or reducing atmosphere, and the quartz glass which adjusted the aluminum content as shown in Table 1 was produced.

[0027] The produced quartz glass is put in into a RF plasma reactor, and they are the inside of CF<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> mixed gas, or SF<sub>6</sub>. Plasma etching was carried out in gas for 100 hours. The weight decrement before and behind plasma etching was measured, and the reduction rate (%) over the weight before etching was searched for. The result is shown in Table 1 and drawing 3 (CF<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> plasma), and drawing 4 (SF<sub>6</sub> plasma).

[0028]

[Table 1]

No.	Al含有率 (原子%)	重量減少量 (%)	
		CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>
1	0	0.22	0.12
2	0.01	0.21	0.11
3	0.02	0.18	0.09
4	0.03	0.16	0.08
5	0.04	0.13	0.08
6	0.05	0.01	0.006
7	0.06	0.008	0.006
8	0.07	0.007	0.005
9	0.08	0.007	0.005
10	0.10	0.006	0.005
11	0.15	0.005	0.004
12	0.25	0.005	0.004
13	0.50	0.004	0.003
14	1.00	0.004	0.003
15	4.00	0.004	0.003
16	6.00	0.004	0.004
17	8.00	0.005	0.004
18	10.00	0.008	0.007
19	12.00	0.12	0.05

[0029] Although the weight decrement decreased dramatically with 0.003 - 0.01% and the endurance over plasma improved when the aluminum addition became more than 0.05 atom % so that Table 1 and drawing 3, and drawing 4 might show, when it became more than 10 atom %, since non-bridging oxygen atoms increased in number, the corrosion by fluorine plasma advanced and the weight decrement increased.

[0030] [Effect of nitrogen content] SiO<sub>2</sub> Powder and aluminum 2O<sub>3</sub> Powder and Si 3O<sub>4</sub> Powder and AlN powder were prepared, it heat-treated at 1700-1900 degrees C under an inert atmosphere or reducing atmosphere, and the quartz glass which adjusted the aluminum content as shown in Table 2 was produced. The produced quartz glass is put in into a RF plasma reactor, and it is the same conditions 4 as the aforementioned experiment, i.e., CF, and O<sub>2</sub>. Plasma etching was carried out in mixed gas for 100 hours. The weight decrement before and behind plasma etching was measured, and the reduction rate (%) over the weight before etching was searched for. The result is shown in Table 2 and drawing 5.

[0031]

[Table 2]

No	添加量 (原子%)		重量減少量 (%)	
		Al	N	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>
21	a	0.01	0.5	0.01
	b		12.3	0.21
22	a	0.05	1.9	0.007
	b		6.8	0.005
	c		10.5	0.03
23	a	0.20	4.2	0.003
	b		7.1	0.003
24	a	1.00	0.7	0.002
	b		9.2	0.003
	c		10.9	0.035
25		5.00	5.3	0.002
26	a	10.00	3.8	0.005
	b		10.9	0.046
27		11.00	0.7	0.052
28		12.00	11.5	0.13

[0032] CF<sub>4</sub> of Table 2 and Table 1 / O<sub>2</sub> When the weight decrement to mixed-gas plasma is measured, it turns out that a weight decrement can change with additions of N but, and a weight decrement can be reduced rather than an aluminum independent case by [ with same aluminum addition ] adjusting the addition of N.

[0033] The relation of the weight decrement to a nitrogen addition is shown in drawing 5 . If it exceeds 0.01%, plasma corrosion resistance is [ that a decrement should just be 0.01% or less ("-" shows among drawing 5 ) ] inadequate ("x" shows among drawing 5 ). As for a weight decrement, as for drawing 5 , the addition of N also shows that it is related.

[0034] Furthermore, the result of Table 2 is expressed to drawing 6 as relation between an aluminum addition (horizontal axis) and a nitrogen addition (vertical axis). Although the aluminum addition was a range below 10 atom % more than 0.01 atom % and the nitrogen addition was [ the weight decrement ] 0.01% or less below in 10 atom % from drawing 6 (shown by "-" among drawing 6 ), when the aluminum addition exceeded 10 atom % or the nitrogen addition exceeded 10 atom %, 0.01% super-next door (shown by "x" among drawing 6 ), and plasma corrosion resistance had the inadequate weight decrement.

[0035]

[Effect of the Invention] Since the contained aluminum forms the aluminum-oxide concentration layer which was excellent in plasma corrosion resistance on the glass front face, the corrosion-resistant glass of this invention is excellent in plasma corrosion resistance.

[0036] Moreover, since a non-bridging oxygen atom can be reduced by content of nitrogen with the high corrosion resistance glass which carries out predetermined range content of the nitrogen with aluminum, there is also no corrosion resistance general fall by having added aluminum.

[0037] Furthermore, since the subject of glass is constituted from quartz glass excellent in RF permeability and vacuum airtightness, it can use suitably as a container material of a plasma generating portion by making the content of alkali metal and/or a fiber metal below into the specified quantity.

---

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11228172 A

(43) Date of publication of application: 24 . 08 . 99

(51) Int Cl

C03C 4/00  
C03C 3/06  
G02F 1/1333  
H01L 21/205  
H01L 21/22  
H01L 21/22  
H01L 21/68

(21) Application number: 10035254

(22) Date of filing: 17 . 02 . 98

(71) Applicant: KOBE STEEL LTD

(72) Inventor: NAGAHAMA MUTSUHISA  
KANAMARU MORIYOSHI  
HISAMOTO ATSUSHI

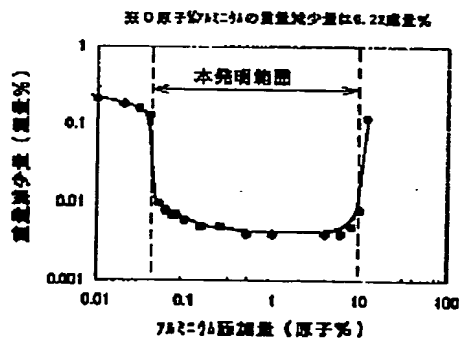
(54) PLASMA CORROSION RESISTANT GLASS AND  
DEVICE USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass superior in high-frequency transmittance, airtightness, as a container using to a plasma generation part, and also superior in corrosion resistance for plasma gas, and a semiconductor production device or a liquid crystal production device using it.

SOLUTION: In the glass whose glass forming substance consists essentially of  $\text{SiO}_2$ , Al is incorporated 0.05-10 atomic % or 0.01-10 atomic % Al and less than 10 atomic % N (not include O) are incorporated. An aluminum oxide concentrated layer is preferred to be formed on a glass surface, and the contents of alkali metal and/or transition metal are preferred to be less than 90 ppm in the total quantity.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228172

(43)公開日 平成11年 (1999) 8月24日

(51)Int. Cl. *	識別記号	F I
C 0 3 C 4/00 3/06		C 0 3 C 4/00 3/06
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333 5 0 0
H 0 1 L 21/205 21/22	5 0 1	H 0 1 L 21/205 21/22 5 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-35254

(22)出願日 平成10年 (1998) 2月17日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 永浜 睦久

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社

神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 金丸 守賀

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社

神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 久本 淳

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社

神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

(54)【発明の名称】 プラズマ耐食性ガラス及びこれを用いた装置

## (57)【要約】

【課題】 プラズマ発生部分に使用する容器として、高周波透過性、気密性に優れ、しかもプラズマガスに対する耐食性に優れたガラス及びこれを用いた半導体製造装置又は液晶製造装置を提供する。

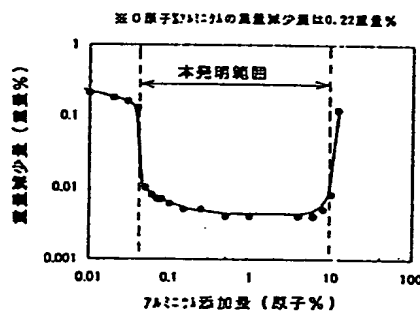
【解決手段】 ガラス形成物質の主体が $\text{SiO}_2$ であるガラスにおいて、アルミニウムが0.05~1.0原子%含有されている。あるいはアルミニウムが0.01~1.0原子%及び窒素が1.0原子%以下(0を含まない)が含有されている。ことを特徴とする。ガラス表面に酸化アルミニウム濃化層が形成されていることが好ましく、アルカリ金属及び/又は遷移金属の含有量は、総量で90ppm以下であることが好ましい。

0.01~1.0原子%、0.001~0.01重量%

90SiO<sub>2</sub> 0.9重量%

10Al

0.01重量%



$K = 17$

$C = 0.7$

F = 0.1

N = 0.1

0.100

(0.01~1.0)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス形成物質の主体が $\text{SiO}_2$ であるガラスにおいて、アルミニウムが0.05～10原子%含有されていることを特徴とするプラズマ耐食性ガラス。

【請求項2】 ガラス形成物質の主体が $\text{SiO}_2$ であるガラスにおいて、アルミニウムが0.01～10原子%及び窒素が10原子%以下（0を含まない）含有されていることを特徴とするプラズマ耐食性ガラス。

【請求項3】 請求項1又は請求項2のガラス表面部には、酸化アルミニウムの濃化層が形成されていることを特徴とするプラズマ耐食性ガラス。

【請求項4】 アルカリ金属及び／又は遷移金属の含有量は、総量で90ppm以下である請求項1～3のいずれかに記載のプラズマ耐食性ガラス。

【請求項5】 請求項1～4に記載のプラズマ耐食性ガラスを用いた半導体製造装置。

【請求項6】 請求項1～4に記載のプラズマ耐食性ガラスを用いた液晶製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体製造装置または液晶製造装置等においてプラズマを発生させる部分に用いられるプラズマ耐食性ガラス、及びこのプラズマ耐食性ガラスを用いた半導体製造装置または液晶製造装置に関するものである。

## 【0002】

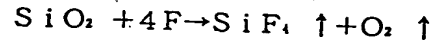
【従来の技術】 近年、半導体、液晶、薄膜製造におけるCVD処理や、エッチング又はレジスト工程には、プラズマを用いたプラズマ反応装置が多用される。ここで、プラズマの発生は、一般に、プラズマ発生ガスに高周波やマイクロ波を外から当ててプラズマ化することにより行っている。従って、プラズマ反応容器のプラズマ発生部分、具体的には高周波の導入部及び出力部には、高周波の透過性及び真空気密性に優れた材料が用いられる。

【0003】 高周波透過性、真空気密性に優れた材料として、低誘電率、低誘電損失で緻密体である石英ガラス、アルミナセラミックス、単結晶アルミナ（サファイア）、窒化アルミニウム（AlN）が考えられる。

【0004】 しかし、アルミナセラミックスや単結晶アルミナ（サファイア）では、高熱時の耐衝撃性が劣り、プラズマ発生時に要求される機械的強度が十分とは言えない。また、高周波特性の点でも、石英ガラスに比べて劣っている。また、窒化アルミニウム（AlN）は、表面平滑性に劣るため、プラズマに曝される表面積が大きくなって腐食しやすいという問題がある。つまり、プラズマ発生部分に用いられる場合であっても、発生したイオンプラズマや高速粒子或いは電子の衝撃や気相中の活

性種による化学反応を受けることがある。このため、プラズマ発生部分の容器としては、上記高周波透過性、真空気密性の他に、プラズマガスによる腐食に対する耐食性（以下、「プラズマ耐食性」という）が要求される。

【0005】 上記材料のうち、石英ガラスは、高周波特性、耐熱性の点で優れているが、プラズマ耐食性が十分ではない。特にフッ素プラズマ中では、石英ガラスの構成物質である $\text{SiO}_2$ と下記反応して $\text{SiF}_4$ を生成し、生成した $\text{SiF}_4$ は融点 $-90.2^\circ\text{C}$ 、沸点 $-86^\circ\text{C}$ であるため、通常のCVD処理やエッチング工程では気相が安定である。このため、反応により生成した $\text{SiF}_4$ はすぐに蒸発し、新たに表面に表れる $\text{SiO}_2$ と下記反応がどんどん進行することになってフッ素系プラズマによる腐食が進行することになる。



このような反応の進行は、石英ガラスの寿命が短くなるだけでなく、 $\text{SiF}_4$ が発生し続けることにより、当初は透明であった石英ガラスが次第に白くなって透光性の低下をもたらすという問題もある。

【0006】 石英ガラスの特性を生かしつつ、石英ガラスと同程度以上の耐熱性を有し、しかもプラズマ耐食性に優れるように、石英ガラスの表面を酸窒化処理又は石英ガラスの表面に窒化珪素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）層を形成することが提案されている。

【0007】 例えば、特開昭60-246281号公報、特開平4-59633号公報等では、アンモニア雰囲気中で石英材を処理する方法が、また特開平7-53242号公報、特開平8-222575号公報では、アンモニアガスと炭素発生源、炭化水素ガスによる熱処理を使用し、石英ガラス表面を酸窒化処理または石英ガラス表面に窒化珪素コーティング層を形成する方法が提案されている。また、特開昭62-96349号公報では、 $1200^\circ\text{C}$ 以上の高温で、四塩化珪素（ $\text{SiCl}_4$ ）及びアンモニアガス（ $\text{NH}_3$ ）を真空中で流通させるCVD法を用いて、石英ガラスの表面に緻密質の窒化珪素層を形成した半導体熱処理用石英ガラス反応管が提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、窒化珪素層は、石英ガラスよりも耐食性に優れるものの、やはりフッ素プラズマ中では表面がエッチングされ、プラズマ反応容器材料としてはプラズマ耐食性が未だ満足できるレベルにはない。

【0009】 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、半導体製造プロセス等に用いられるプラズマ反応容器材料として、特にフッ素系のプラズマガスに対する耐食性に優れたプラズマ耐食性ガラスを提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち、第1発明に係るプラズマ耐食性ガラスは、ガラス形成物質の主体がS



$\text{SiO}_2$  であるガラスにおいて、アルミニウムが0.05～10原子%含有されていることを特徴とする。

【0011】第2発明に係るプラズマ耐食性ガラスは、ガラス形成物質の主体が $\text{SiO}_2$  であるガラスにおいて、アルミニウムが0.01～10原子%及び窒素が10原子%以下（0を含まない）が含有されていることを特徴とする。

【0012】プラズマ耐食性ガラスは、酸化アルミニウムの濃化層が形成されていることが好ましく、さらに、アルカリ金属及び／又は遷移金属の含有量は、総量で90ppm以下であることが好ましい。

【0013】また、本発明の半導体製造装置又は液晶製造装置は、上記本発明のプラズマ耐食性ガラスを用いたことを特徴とする。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。まず、第1の発明に係るプラズマ耐食性ガラスは、ガラス形成物質の主体が $\text{SiO}_2$  であるガラスにおいて、アルミニウムが0.05～10原子%含有されていることを特徴とする。

【0015】石英ガラスを主体とすることにより、プラズマ発生部分及びプラズマ封入部分に要求される高周波透過性、真空気密性を満足できるからである。

【0016】 $\text{SiO}_2$  中に固溶状態にあるアルミニウム原子は、プラズマガス、特に酸素プラズマに曝されると、表層部で濃化を起し、ガラス表面部に、酸化アルミニウム濃化層を形成する。ここで、酸化アルミニウム

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は、原子状フッ素との反応において大きなマイナスの自由エネルギー値を有するため、熱力学的には反応が進行し得るが、反応速度が $\text{SiO}_2$  とFとの反応速度に比べて遅いため、反応は進行しにくい。従って、ガラス表面に酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )層が形成されることにより、ガラス構成物質である $\text{SiO}_2$  とフッ素系プラズマとの反応が進行することを防止する。たとえ、酸化アルミニウムとフッ素とが反応してフッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )を生成する場合であっても、フッ化アルミニウムは沸点が1200℃以上もある昇華性物質で、石英ガラス表面に存在し続けることができるので、新たな腐食の進行を防止できる。

【0017】尚、本発明にかかるプラズマ耐食性ガラス表面に形成された酸化アルミニウム濃化層は、 $\text{SiO}_2$  中に固溶されているAlの表層部濃化によって形成されたものであるから、石英ガラス表面にCVD法等により形成される $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング膜を有する場合と比べて、遥かにガラス基体との一体性が強いために、プラズマ耐食性にも優れることになる。

【0018】第1の発明にかかる高耐食性ガラスのアルミニウム含有量は、アルミニウムが0.05～10原子%である。0.05原子%未満では、石英ガラス面を完全に覆うような酸化アルミニウム濃化層の形成が不十分

となるからである。一方、 $\text{SiO}_2$  を主体とする石英ガラス中にアルミニウム単体を固溶させると、Si原子の一部がアルミニウムに置換された状態で $[\text{SiO}_4]$ の四面体の3次元構造を形成することとなるため、架橋結合を形成しない酸素原子が生じる（この酸素原子を「非架橋酸素原子」という）。図1において、(a)が石英ガラス状態を示したもので、Siが中心となって四面体の頂点に酸素原子が配置され、隣接の四面体のSi原子と $\text{Si-O-Si}$ 架橋結合を保持した $[\text{SiO}_4]$ の四面体の3次元配列を無秩序に形成している。一方、図1

(b)は、Alがガラス骨格網目構造中に組み込まれた結果、陽電荷が不足して、3次元網目構造を切断した状態の非架橋酸素原子が存在している。

【0019】このように、アルミニウムの含有量が多くなりすぎると、非架橋酸素原子の増加に伴って、ガラスの反応性が高く（換言するとプラズマ耐食性を包含する一般的な耐食性が低く）なる。また、アルミニウム含有量の増大に伴い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃化層の厚みが大きくなって、高周波透過性の低下をもたらすことになるからである。よって、アルミニウム含有量を10原子%以下にする必要がある。次に、第2の発明に係る耐食性ガラスについて説明する。

【0020】第2の発明に係る耐食性ガラスは、ガラス形成物質の主体が $\text{SiO}_2$  であるガラスにおいて、アルミニウムが0.01～10原子%及び窒素が10原子%以下（0を含まない）が含有されていることを特徴とする。

【0021】第1の発明で述べたように、アルミニウムの含有により、ガラス表面に耐食性に優れた酸化アルミニウム濃化層を形成できるが、非架橋酸素原子も増加させることになる。第2の発明では、窒素を含有させることにより、アルミニウムの切断作用による耐食性の低下を防止している。すなわち、図2に示すように、酸素の一部が3つの結合手がある窒素に置換されて $\text{Si=N}$ 結合を形成し、また、 $\text{Si-Al-O-N}$ （サイアロン）の形態をなして系全体の結合エネルギーを増加させるので、プラズマに対する耐食性が強化される。Al原子を添加することで発生する正電荷の不足を補償して、非架橋酸素原子を低減させることによって、耐食性の低下を防止する。

【0022】第2の発明にかかるアルミニウムの含有割合0.01～10原子%である。窒素の添加により、 $\text{Si-Al-O-N}$ （サイアロン）構造の形成によるガラス全体の耐食性の向上を図ることができるので、ガラス表面を酸化アルミニウム濃化層で覆うのに十分量のアルミニウムを含有していなくても、耐食性を発揮できるからである。一方、10原子%を超える量を含ませても、アルミニウム添加の効果が飽和して、耐食性向上の効果が得られないばかりか、アルミニウム量の増大により、AlNなどの結晶が析出してきて、石英ガラスが本

来有する高周波透過性を低下せしめる原因となるからである。

【0023】窒素の含有量は、10原子%以下(0を含まない)で、アルミニウムの含有量に応じて適宜選択すればよい。窒素の含有によりアルミニウムの添加による非架橋酸素原子を減少させることができるが、窒素の含有量が増大しすぎると、SiNやAlNなどの結晶が析出するからである。

【0024】さらに、上記第1の発明及び第2の発明において、アルカリ金属及び/又は遷移金属の含有量が、総量で90ppm以下であることが好ましい。アルカリ金属及び/又は遷移金属は、高周波特性を劣化させる原因となるので、これらの含有量を少なくすることによって、内部にプラズマ発生ガスを封入し、外部から高周波を透過させてプラズマを発生させるプラズマ発生容器として好適に用いられる。

【0025】従って、本発明の半導体製造装置又は液晶製造装置は、プラズマ発生部分が上記本発明のプラズマ耐食性に優れ、しかも高周波透過性、真空気密性に優れた材料で構成されているので、プラズマエッチングやレジスト工程を精度よく、長期間使用することができる。

【0026】

【実施例】〔アルミニウム含有の効果〕SiO<sub>2</sub>粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を調合し、不活性雰囲気または還元雰囲気下1700~1900℃で熱処理を行って、アルミニウム含有量を表1に示すように調整した石英ガラスを作製した。

【0027】作製した石英ガラスを、高周波プラズマリアクター中に入れて、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガス中又はSF<sub>6</sub>ガス中で100時間プラズマエッチングさせた。プラズマエッチング前後の重量減少量を測定し、エッチング前の重量に対する減少割合(%)を求めた。その結果を表1及び図3(CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>プラズマ)、図4(SF<sub>6</sub>プラズマ)に示す。

【0028】

〔表1〕

No.	Al含有率 (原子%)	重量減少率(%)	
		CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>
1	0	0.22	0.12
2	0.01	0.21	0.11
3	0.02	0.18	0.09
4	0.03	0.16	0.08
5	0.04	0.13	0.08
6	0.05	0.01	0.006
7	0.06	0.008	0.006
8	0.07	0.007	0.005
9	0.08	0.007	0.005
10	0.10	0.006	0.005
11	0.15	0.005	0.004
12	0.25	0.005	0.004
13	0.50	0.004	0.003
14	1.00	0.004	0.003
15	4.00	0.004	0.003
16	6.00	0.004	0.004
17	8.00	0.005	0.004
18	10.00	0.008	0.007
19	12.00	0.12	0.05

10

20

【0029】表1及び図3、図4からわかるように、アルミニウム添加量が0.05原子%以上になると重量減少量が0.003~0.01%と劇的に減少してプラズマに対する耐久性が向上するが、10原子%以上になると、非架橋酸素原子が増えるためフッ素プラズマによる腐蝕が進行して重量減少量が増加した。

【0030】〔窒素含有の効果〕SiO<sub>2</sub>粉末、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末、AlN粉末を調合し、不活性雰囲気または還元雰囲気下1700~1900℃で熱処理を行って、アルミニウム含有量を表2に示すように調整した石英ガラスを作製した。作製した石英ガラスを、高周波プラズマリアクター中に入れて、前記実験と同一条件、すなわちCF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガス中で100時間プラズマエッチングさせた。プラズマエッチング前後の重量減少量を測定し、エッチング前の重量に対する減少割合(%)を求めた。その結果を表2及び図5に示す。

【0031】

〔表2〕

30

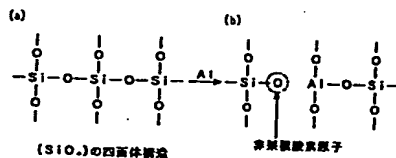
No		添加量 (原子%)		重量減少量 (%)
		Al	N	
21	a	0.01	0.5	0.01
	b		12.3	0.21
22	a	0.05	1.9	0.007
	b		6.8	0.005
	c		10.6	0.03
23	a	0.20	4.2	0.003
	b		7.1	0.003
24	a	1.00	0.7	0.002
	b		9.2	0.003
	c		10.9	0.035
25		5.00	5.3	0.002
26	a	10.00	3.8	0.005
	b		10.9	0.046
27		11.00	0.7	0.052
28		12.00	11.5	0.13

【0032】表2と、表1の $CF_4/O_2$ 混合ガスプラズマに対する重量減少量を比べると、Al添加量が同じでもNの添加量により重量減少量が異なり、Nの添加量を調整することにより重量減少量をAl単独の場合よりも低減させることができることがわかる。

【0033】窒素添加量に対する重量減少量の関係を、図5に示す。減少量が0.01%以下であればよく(図5中、「●」で示す)、0.01%を超えるとプラズマ耐食性が不十分である(図5中、「×」で示す)。図5から重量減少量はNの添加量も関係していることがわかる。

【0034】さらに、表2の結果を、アルミニウム添加量(横軸)と窒素添加量(縦軸)との関係として、図6に表す。図6から、アルミニウム添加量が0.01原子%以上10原子%以下の範囲で、且つ窒素添加量が10原子%以下では、重量減少量が0.01%以下であるが(図6中、「●」で示される)、アルミニウム添加量が10

【図1】



(5)

原子%を超えたり、窒素添加量が10原子%を超えると、重量減少量が0.01%超となり(図6中、「×」で示される)、プラズマ耐食性が不十分であった。

【0035】

【発明の効果】本発明の耐食性ガラスは、含有されているアルミニウムが、ガラス表面にてプラズマ耐食性に優れた酸化アルミニウム濃化層を形成するので、プラズマ耐食性に優れている。

【0036】また、アルミニウムとともに窒素を所定範囲含有する高耐食性ガラスでは、窒素の含有により非架橋酸素原子を低減させることができるので、アルミニウムを添加したことによる一般的な耐食性の低下もない。

【0037】さらに、ガラスの主体を高周波透過性、真空気密性に優れた石英ガラスで構成しているの、アルカリ金属及び/又は繊維金属の含有量を所定量以下とすることにより、プラズマ発生部分の容器材料として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】石英ガラスにアルミニウムを含有させた場合の問題点を説明するための図である。

【図2】サイアロン形態を説明するための図である。

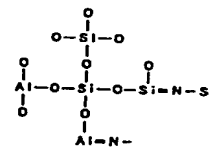
【図3】石英ガラスにおけるアルミニウム原子含有量と $CF_4/O_2$ 混合ガスプラズマ中での重量減少量との関係を示すグラフである。

【図4】石英ガラスにおけるアルミニウム原子含有量と $SF_6$ ガスプラズマ中での重量減少量との関係を示すグラフである。

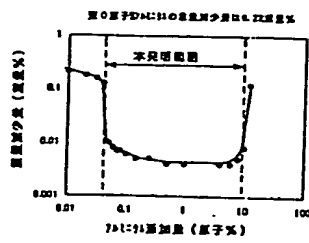
【図5】石英ガラスにおける窒素原子含有量と $CF_4/O_2$ 混合ガスプラズマエッチングした場合の重量減少量との関係を示すグラフである。

【図6】石英ガラスにおけるアルミニウム原子含有量及び窒素原子含有量と、 $CF_4/O_2$ 混合ガスに対するプラズマ耐食性との関係を示すグラフである。

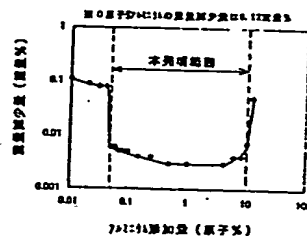
【図2】



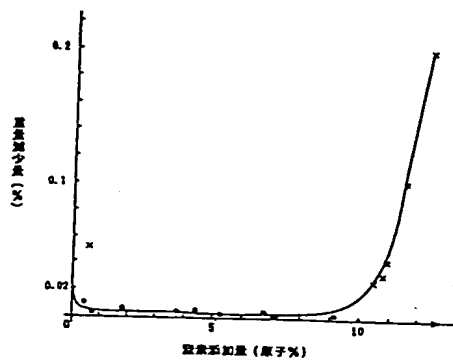
【図3】



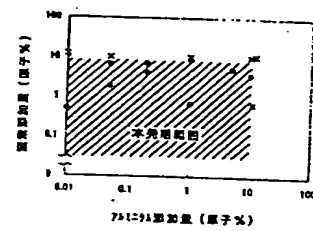
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/22  
21/68

識別記号  
511

FI

H01L 21/22  
21/68

511M  
N